

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06320669 A**

(43) Date of publication of application: **22.11.94**

(51) Int. Cl

B32B 15/08

B32B 7/12

B32B 27/20

(21) Application number: **02418199**

(22) Date of filing: **26.12.90**

(71) Applicant: **TOYO KOHAN CO LTD**

(72) Inventor: **TANAKA ATSUO
HANABUSA AKIHIRO
KOJO HARUNORI
INUI TSUNEO**

(54) **RESIN-COATED METAL PLATE FOR THIN AND DEEPLY DRAWN CAN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To impart excellent processability and processing corrosion resistance to a metal plate for a thin and deeply drawn can by forming polyester resin layers having different surface orientation coefficients of polyester resin layers brought into contact with an outermost layer and a metal plate on both or one side surfaces of the plate.

plate are covered with copolymerized polyester resin layers of an outermost layer having a surface orientation coefficient (n_2) of 0.01-0.15 and a layer near a surface of the plate having a surface orientation coefficient (n_1) of 0-0.10 via an adhesive layer or without adhesive layer. Particularly, it is more preferable to form the resin layers having $n_2^3n_1$ or to use polymeric composition having an epoxy resin in a molecule as the adhesive.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

CONSTITUTION: Both or one side surfaces of a metal

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-320669

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.⁵

B 32 B 15/08
7/12
27/20

識別記号 104 A
7148-4F
7148-4F
A 8413-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数5 書面(全15頁)

(21)出願番号

特願平2-418199

(22)出願日

平成2年(1990)12月26日

(71)出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関1丁目4番3号

(72)発明者 田中 厚夫

山口県徳山市江の宮町5番2号

(72)発明者 英 哲広

山口県徳山市西金剛山1022番地の2

(72)発明者 古城 治則

山口県熊毛郡熊毛町自由ヶ丘三丁目700番地の15

(72)発明者 乾 恒夫

山口県徳山市西北山7417番地の6

(74)代理人 弁理士 小林 正

(54)【発明の名称】薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板

(57)【要約】

【目的】 金属板の両面または片面に最表層と金属板と相接するポリエステル樹脂層の面配向係数の異なるポリエステル樹脂層を形成することによって、薄肉化深絞り缶用の金属板に優れた加工性および加工耐食性を付与する。

【構成】 金属板の両面または片面を接着剤層を介して、または介さずに最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数(n_2)が0.01~0.15, 金属板表面近傍のポリエステル樹脂層の面配向係数(n_1)が0~0.10からなる共重合ポリエステル樹脂層で被覆することを特徴としている。特に、 $n_2 \geq n_1$ であるポリエステル樹脂層を形成すること、または、接着剤として分子内にエポキシ基を有する重合組成物を用いることがより好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の両面あるいは片面をポリエスチル樹脂で被覆された金属板において、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数を n_1 とし、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を n_2 とした時、 n_1 が0以上で、0.10以下、 n_2 が0.01以上で、0.15以下であることを特徴とする薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項2】 $n_2 \geq n_1$ であることを特徴とする請求項1記載の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項3】 金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の融点が190～230℃、最表層を構成するポリエスチル樹脂層の融点が210～250℃であることを特徴とする請求項1記載の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項4】 金属板の片面は請求項1記載のポリエスチル樹脂層で被覆され、他の片面は融点が190～250℃で、着色顔料を2～20重量部含有するポリエスチル樹脂層で被覆されていることを特徴とする薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項5】 金属板の両面あるいは片面に、金属板とポリエスチル樹脂層の間に接着剤層が介在することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板に関するものであり、さらに詳しくは最表層と金属板と相接している層の面配向係数が異なるポリエスチル樹脂層で被覆された薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、食缶あるいは飲料缶には、缶胴、缶蓋、底蓋の三つの部分からなる3ピース缶と缶胴と底蓋が一体となった缶体、缶蓋の二つの部分からなる2ピース缶が用いられている。この3ピース缶の缶胴には一回あるいは数回の塗装を施したぶりき、電解クロム酸処理鋼板（一般にティンフリースチールと呼ばれ、以下TFSと略す）が使用され、接合にははんだ付け、ナイロンによる接着、あるいは抵抗溶接をする方法が使用されている。このように塗装を施すことは、焼付工程が煩雑であるばかりでなく、焼付けのため長時間の加熱が必要である。また、焼付工程で塗料中の多量の溶剤成分が排出されるため、公害面から排出溶剤を特別な焼却炉に導き焼却しなければならないという欠点をもっていた。また、2ピース缶には絞り缶、絞り再絞り缶（Drawn and redrawn can、DRD缶）、絞りしごき缶（Drawn and Ironed Can、DI缶）があるが、絞り缶、DRD缶のような比較的絞り比の小さい缶には上記の3ピース缶用の

2

材料と同様に塗装を施したぶりきまたはTFSが使用されている。そのため上記同様に工程面および環境汚染の面から問題がある。また絞り缶、DI缶にはぶりきおよびアルミニウムが使用されているが、DI缶の製造には成形時に潤滑油を用い、成形加工後、この潤滑油を洗浄で除去し、乾燥後、缶の内外面に塗装が施される。このDI缶の製造工程は公害面から潤滑油の処理、塗料焼き付け時における塗料中から揮散される溶剤成分の処理などに問題がある。近年、塗装を施したTFSを絞り加工後、ストレッチ加工を施す薄肉化深絞り缶の製造技術が開発され、その材料として塗装したTFSが検討されてきた。しかし塗装したTFSはこのような厳しい加工を施した時、塗膜に無数のクラックが入り、いまだに特性良好な薄肉化深絞り缶は実用化されていない。

【0003】 この薄肉化深絞り缶の製造技術はDI缶の製造技術に比較し、例えば、製造設備がコンパクトで設備費が安い、設備設置面積が小さい、運転人員の削減が可能である、プレコート材の使用が可能であり、公害対策が不要であり、ぶりきより安価なTFSの使用が可能であるなど多くの利点をもっているが、塗料をプレコートしたTFSを薄肉化深絞り缶へ適用した場合、加工後の耐食性が不十分であるため、いまだに広く普及していない。一方、塗装に代わる方法として、ポリエスチル樹脂フィルムを接着剤を使用せずに金属板に積層する方法

（特公昭60-47103号）およびエポキシ樹脂とその硬化剤などからなる重合組成物などを予め塗布したポリエスチル樹脂フィルムを金属板に積層する方法（特公昭63-13829号、特開平1-249331号、特願平1-154523号）が開発されている。特公昭63-13829号の方法で得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板はエポキシ系の重合組成物を介して二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで鋼板表面を被覆した鋼板であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムの加工性がつぎに記す共重合ポリエスチル樹脂フィルムの加工性より劣り、比較的の加工程度が小さい絞り缶、DRD缶、缶蓋用には使用可能であるが、さらに厳しい加工性が要求される薄肉化深絞り缶用には使用できない。その理由はこのような厳しい加工を施すと、ポリエスチル樹脂フィルムが剥離したり、フィルムに無数のクラックが入るために、腐食性の強い内容物を充填することができない。また、特開平1-249331号の方法で得られたポリエスチル樹脂被覆金属板は積層される共重合ポリエスチル樹脂フィルムの軟化開始温度、結晶融解温度、破断伸びを限定したものであり、また特願平1-154523号の方法で得られるポリエスチル樹脂被覆金属板は積層される共重合ポリエスチル樹脂フィルムの面内の屈折率および結晶融解温度を限定したものである。これらの方で用いられるフィルムは特公昭63-13829号で用いられるフィルムより加工性は優れているが、薄肉化深絞り缶用に適用した場合、積層されたフィ

ルムが金属表面より剥離することがある。これは金属表面と相接しているポリエステル樹脂層の面配向係数および最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数を調整されないため、成形加工性および金属板表面との密着性、特に、薄肉化深絞り缶のような厳しい成形加工後の密着性が劣ることによる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の製缶技術に比較し、薄肉化深絞り缶の製造技術は多くの利点をもっているが、この薄肉化深絞り缶に適した材料がない。本発明は薄肉化深絞り缶に適した優れた加工性、および加工耐食性を兼ね備えた樹脂被覆金属板を開発することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、種々検討の結果、金属板の片面あるいは両面上に接着剤を介して、または介さずに金属板と相接しているポリエステル樹脂層の面配向係数(n_1)を0以上、0.10以下、最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数(n_2)を0.01以上、0.15以下で、好ましくは、 $n_2 \geq n_1$ であるポリエステル樹脂層を金属板上に形成することによって、厳しい加工性および加工耐食性が要求される薄肉化深絞り缶用に適したポリエステル樹脂被覆金属板を得ることができる。

【0006】以下、本発明の内容について詳細に説明する。まず、本発明に用いられるポリエステル樹脂フィルムは、少なくともポリエステル樹脂層のなかに配向部分があることが重要である。ポリエステル樹脂の組成としてはエステル反復単位の75~95%がエチレンテレフタート単位からなり、残りの5~25%のエステル反復単位がエチレンテレフタート単位以外のエステル単位からなることが好ましい。テレフタル酸以外の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサンジカルボン酸、無水トリメット酸の1種あるいは2種以上の酸成分が挙げられ、エチレングリコール以外のアルコール成分としては、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオノジオール、1,6ヘキサンジオール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペニタエリスリトールの1種あるいは2種以上の飽和多価アルコールが挙げられる。エチレンテレフタート単位以外のエステル単位は、酸成分およびアルコール成分の何れか一方あるいは両方がテレフタル酸以外の酸成分およびエチレングリコール以外の多価アルコールであれば良く、上述した酸成分および多価アルコール成分を用いて共重合ポリエステルを得ることができる。この

ような共重合ポリエステル樹脂は共重合成分からなるポリエステルをエチレンテレフタート樹脂にブレンド後、溶融し、分配反応により共重合化する方法により得ることも可能である。これらの共重合ポリエステル樹脂は公知の押出機によりフィルム成形後、縦横二方向に延伸し、熱固定することによって製造される。また、融点がことなる二種以上のポリエステル樹脂を共押出しすることによって、多層化することも可能である。フィルム成形後、延伸を施さない未延伸フィルムは製缶工具との摩擦係数が高くなり、極端に製缶性が低下するとともに、内容物に対するバリヤー性も劣ってくるため、本発明において最表層を構成するポリエステル樹脂層は配向されていることが必須である。ある場合には、フィルム成形時に必要に応じて、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、滑剤、腐食防止剤などの添加剤を加えても本発明に支障をきたすことはない。

【0007】また、本発明において使用されるポリエステル樹脂フィルムの厚さは特に限定するものでないが、5~50μmが好ましい。厚さが5μm以下になると、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、十分な加工耐食性が得られない。また、厚さが50μm以上になると、製缶用材料に広く使用されているエポキシ系樹脂塗料などと比較し経済的でない。

【0008】本発明において重要な要因であるポリエステル樹脂被覆鋼板の金属板と相接しているポリエステル樹脂層および最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数は次ぎに示す方法で求められる。すなわち、得られたポリエステル樹脂被覆鋼板を塩酸に浸漬し、金属板表面を化学的に溶解させ、ポリエステル樹脂フィルムのみを剥離し、そのフィルムの表面側および金属との接触面側のそれぞれの縦方向、横方向および厚さ方向の屈折率をアップの屈折率計で測定し、次式から求める。

$$\text{面配向係数} = (A + B) / 2 - C$$

A : 縦方向のポリエステル樹脂層の屈折率

B : 横方向のポリエステル樹脂層の屈折率

C : 厚さ方向のポリエステル樹脂層の屈折率

この方法で求められた金属面と接しているポリエステル樹脂層の面配向係数が0.10以上であると、薄肉化深絞り缶に加工した時、ポリエステル樹脂層が金属板表面から容易に剥離する。この面配向係数が0.10以下であれば、ポリエステル樹脂層は剥離しにくいが、より好ましくは0.05以下が必要である。上記の方法で測定される屈折率は樹脂層の最表層から深さ5μm程度の樹脂層の平均的な値であり、その値より求められる金属板と相接しているポリエステル樹脂層の面配向係数は金属板表面と本当に接している層の面配向係数が0、すなわち、無配向ポリエステル層であっても、深さ方向5μm以内に配向ポリエステル層が存在すれば、0以上となる。本発明において金属板表面と相接しているポリエス

50 テル樹脂層の面配向係数を0以上、0.10以下とした

はこのようなことを考慮した結果であり、金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が0であることは、詳しくいえば、金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の5μmが0、すなわち無配向ポリエスチル樹脂層であることを意味している。最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.01以下であると、前述したように絞り工程にいて、しわ押え工具、ポンチなどの製缶工具との摩擦係数が高くなりすぎ、加工が均一に行われなくなり、ポリエスチル樹脂層および金属層に著しい肌荒れを生じ好ましくない。また、ポリエスチル樹脂層自体の内容物に対するバリヤー性が著しく劣り、腐食性の強い内容物を充填後、長期間保存した場合、金属板表面が腐食されるので好ましくない。最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.15以上であると、たとえ金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.10以下でも、薄肉化深絞り缶へ加工した時、上層のポリエスチル樹脂層に無数のクラックが入り、缶として実用に供し得なくなる。すなわち、薄肉化深絞り缶に加工する時、最表層のポリエスチル樹脂層は缶を製造する時の作業性および缶の特性（内容物保存性、耐きず付き性など）を考慮した上で決定されるべきで、最表層を構成するポリエスチル樹脂層の面配向係数としては0.01～0.15の範囲にあることが必要である。一方、厳しい絞り加工、ストレッチ加工、ネッキング加工などを施しても、ポリエスチル樹脂層が金属板より剥離することなく追従させるためには、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の配向パラメーターは特に重要であり、面配向係数として0以上、0.10以下であることが必要である。最表層のポリエスチル樹脂層および金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が前述の範囲に入つていれば特に問題ないが、このようなポリエスチル樹脂被覆金属板を安定して製造するには、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を金属板と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数より大にすることが好ましい。

【0009】つぎに、金属板とポリエスチル樹脂層の間に接着剤層が介在する場合について説明する。接着剤層が介在せず、かつ本発明で限定した範囲の面配向係数のポリエスチル樹脂層で被覆された金属板はすでに記したように優れた加工性、加工耐食性、耐きず付き性を有しているが、より腐食性の強い内容物と接触すると、ポリエスチル樹脂層を通して金属板表面が腐食され、ポリエスチル樹脂層が金属板より剥離する場合がある。金属板とポリエスチル樹脂層の間に介在する接着剤層はこのような場合における金属板表面の腐食およびポリエスチル樹脂層の剥離を防止するのに効果的である。接着剤には公知のものも使用可能であるが、エポキシ基を分子内に有する重合組成物がより好ましく、ポリエスチル樹脂フィルムの金属板と接する面に塗布、乾燥しても、あるいは金属板表面に塗布、乾燥してもよく、その塗布方法は

特に規制するものでない。

【0010】本発明のポリエスチル樹脂被覆鋼板を得るには例えば次ぎに示す方法がある。すなわち、面配向係数0.10～0.15の二軸延伸ポリエスチル樹脂フィルムをその融点前後に加熱した金属板にラミネートし、金属表面と接触するポリエスチル樹脂面の一部あるいは全部を溶融させ、金属板と接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数を0以上、0.10以下に調整する方法、金属板に積層されるポリエスチル樹脂フィルムのそ10れぞれの最表層が融点を190～230℃のポリエスチル樹脂と融点210～250℃で構成される少なくとも二層以上からなるポリエスチル樹脂フィルムを融点の低いポリエスチル樹脂面をその融点前後に加熱した金属板に積層する方法などがある。一般にポリエスチル樹脂フィルムはその融点前後の温度に加熱された金属板に積層されるため、積層後のポリエスチル樹脂フィルムの金属板側の面配向係数は積層前のフィルムの面配向係数より低下する。また、金属板の加熱温度、ラミネートロールの温度が高く、冷却までの時間が短いほど積層後のフィルムの面配向係数は低下する。特に、加熱された金属板から積層されるポリエスチル樹脂フィルムに熱が伝達されるため、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が最も小さく、金属板表面と離れるにしたがって、積層されたポリエスチル樹脂層の面配向係数は大きくなり、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が最も大になる。すなわち、積層されたポリエスチル樹脂層の面配向係数は自然に傾斜が形成されていると考えられる。

【0011】つぎに、本発明において用いられる金属板としては、シート状および帯状の鋼板およびアルミニウム板の表層にクロム水和酸化物皮膜を有することが積層されるポリエスチル樹脂フィルムとの優れた密着性を確保するために有用である。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造をもつTFSが好ましく、さらに鋼板表面に錫、ニッケル、亜鉛、アルミニウムなどの1種あるいは2種以上の複層めっき、合金めつきを施し、その上層に上記の二層構造をもつTFS皮膜あるいはクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの、あるいはアルミニウムに電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理を施し、表層にクロム水和酸化物皮膜を形成させたものなどが用いられる。表層のクロム水和酸化物皮膜の量がクロムとして3mg/m²以下あるいは50mg/m²以上であると、積層されたポリエスチル樹脂層との密着性、とくに加工後の密着性が低下する。したがって、クロム水和酸化物皮膜の量はクロムとして3～50mg/m²の範囲が好ましく、より好ましくは7～25mg/m²である。金属クロム量は特に限定する必要はないが、加工後の耐食性、ポリエスチル樹脂層の密着性の観点より、10～200mg/m²の範囲にあることがよ50り好ましい。

【0012】金属板を加熱する方法都市手は、公知の熱風循環伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール方式などがあげられ、これら的方式を単独あるいは併用してもよい。

【0013】

【実施例】

実施例1

板厚0.17mm、テンパー度DR-10のTFS（金属クロム量110mg/m²、クロム水和酸化物皮膜中のクロム量14mg/m²）の両面に、イソフタル酸12モル%、テレフタル酸88モル%、エチレングリコール100モル%の重合で得られた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム（面配向係数0.125、厚さ20μm、融点230℃）を235℃の温度で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板を詳細な説明の中で示した方法で、鋼板と相接していたポリエスチル樹脂層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、下記に示す加工条件で薄肉化深絞り缶を得た。さらに、常法の手段により、ドーミング、ネッキング、フランジング加工を施した。

【成形条件】 A. 絞り工程

プランク径：187mm

絞り比：1.50

B. 再絞り工程

第1次再絞り比：1.29

第2次再絞り比：1.24

第3次再絞り比：1.20

再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径：0.4mm

再絞り工程のしわ押え荷重：6000kg

C. 缶胴部の平均薄肉化率

成形前のポリエスチル樹脂被覆鋼板の厚さに対し-20%

【0014】実施例2

実施例1に示したTFSの両面にイソフタル酸12モル%、テレフタル酸88モル%、エチレングリコール100モル%の重合で得られたポリエスチル樹脂とイソフタル酸18モル%、テレフタル酸82モル%、エチレングリコール100モル%の重合で得られたポリエスチル樹脂からなる二層二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム（イソフタル酸12モル%含むポリエスチル樹脂層の厚さ15μm、融点230℃、面配向係数0.122、イソフタル酸18モル%含むポリエスチル樹脂層の厚さ5μm、融点214℃、面配向係数0.08）をイソフタル酸18モル%含むポリエスチル樹脂層側がTFS面と相接するように、228℃で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0015】実施例3

実施例1に示したTFSの片面に実施例1で用いた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルムを、他の片面に酸化チタン12重量%含むイソフタル酸12モル%、テレフタル酸88モル%、エチレングリコール100モル%の重合で得られた白色共重合ポリエスチル樹脂フィルム（厚さ20μm）を250℃で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、白色共重合ポリエスチル樹脂フィルム被覆面が缶外側となるように、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。ただし白色共重合ポリエスチル樹脂フィルムの面配向係数は求めることができないので省略した。

【0016】実施例4

実施例1に示したTFSの両面に予めエポキシフェノール系塗料を0.5g/m²塗布し、150℃で予備乾燥させた後、実施例1に示したポリエスチル樹脂フィルムを245℃で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板のTFS面および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0017】実施例5

予めエポキシフェノール系塗料を0.3g/m²を塗布し、120℃で乾燥させたセバチン酸15モル%、テレフタル酸85モル%、エチレングリコール100モル%の重合で得られた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム（厚さ15μm、融点223℃、面配向係数0.099）を板厚0.30mmのアルミ板（Al-Mg合金系）の片面のみに220℃で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆アルミ板の他の片面にはビニルオルガノゾル塗料を乾燥厚さで10g/m²になるように塗布し、200℃で10分間加熱した。得られたポリエスチル樹脂被覆アルミ板のアルミ表面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、ポリエスチル樹脂フィルム被覆面が缶内側となるように、再絞り工程の成形条件を下記のように変更した以外は実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【再絞り工程の実施例1と異なる条件】

再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径：0.4mm

再絞り工程のしわ押え荷重：2000kg

【0018】比較例1

実施例1に示したTFSの両面に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ25μm、融点260℃、面配向係数0.165）を280℃で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0019】比較例2

実施例1に示したTFSの両面に実施例1に用いたポリエスチル樹脂フィルムを210℃で積層した。得ら

50

れたポリエスチル樹脂鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0020】比較例3

実施例1に示したTFSの両面に実施例1に示したポリエスチル樹脂フィルムを305°Cで積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0021】実施例1～5および比較例1～3で得られたポリエスチル被覆鋼板およびアルミ板の成形加工工程におけるポリエスチル樹脂フィルムの割れおよび剥離状況を肉眼で観察するとともに、得られた2ピース缶体の特性を次に示す方法で評価した。その結果を表1および表2に示した。

(1) 缶体内面の金属表面の露出度

得られた薄肉化深絞り缶に3%食塩水を充填し、缶体に6.5Vの直流電圧を印加し、流れる電流値で金属表面の露出度を評価した。

(2) 耐熱水性

得られた薄肉化深絞り缶をレトルト釜に入れ、125°Cの水蒸気で30分間熱水処理を施し、フランジ加工部よりのポリエスチル樹脂フィルムの剥離状況を肉眼で評価した。

(3) 耐熱性

第3次再絞り工程を終えた絞り缶を、外面印刷の焼き付けを想定した温度、すなわち、200°Cで5分間加熱処理を施した後、缶胴部のポリエスチル樹脂フィルムの変色、割れ、剥離状況を肉眼で評価した。

(4) 耐食性

得られた薄肉化深絞り缶に3%酢酸水を充填し、50°Cで3ヶ月貯蔵後、開缶し、缶内面の腐食状況を、肉眼で観察し、腐食なしを5点とし、4点、3点、2点、1点になるにつれて腐食程度が大になるように5段階にわけて評価した。

【0022】

【表1】

		ポリエスチル樹脂被覆金属板の特性(1)			
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
金 屬 板		TFS	TFS	TFS	TFS
ポリエス テル樹脂	積層前 缶内面側	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.122 B : 0.080	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層前 缶外面側	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.122 B : 0.080	A : — B : —	A : 0.125 B : 0.125
	積層後 缶内面側	A : 0.090 B : 0.040	A : 0.110 B : 0.010	A : 0.060 B : 0.010	A : 0.070 B : 0.020
	積層後 缶外面側	A : 0.090 B : 0.040	A : 0.110 B : 0.010	A : — B : —	A : 0.070 B : 0.020
薄肉深絞り缶成形性		良 好	良 好	良 好	良 好
金属表面露出度 (mA)		0.03	0.10	0	0.06
耐 热 水 性		良 好	良 好	良 好	良 好
耐 热 性		良 好	良 好	良 好	良 好
耐 食 性		5	5	5	5

(注) A : 最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数

B : 金属板表面と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数

ポリエスチル樹脂被覆金属板の特性(2)					
		実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
金 屬 板		アルミ板	TFS	TFS	TFS
ポリエス テル樹脂 フィルム の面配向 係数	積層前 缶内面側	A : 0.099 B : 0.099	A : 0.165 B : 0.165	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層前 缶外面側	A : — B : —	A : 0.165 B : 0.165	A : 0.125 A : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層後 缶内面側	A : 0.085 B : 0.063	A : 0.157 B : 0.050	A : 0.119 B : 0.105	A : 0.006 B : 0.003
	積層後 缶外面側	A : — B : —	A : 0.157 B : 0.050	A : 0.119 B : 0.105	A : 0.006 B : 0.003
薄肉深絞り缶成形性		良 好	2次再絞り で内外面フ ィルム割れ	ネッキング 工程でフィ ルム剥離	成形可能、 内外面共に 肌荒れ大
金属表面露出度(mA)		0	測定不可能	測定不可能	8.6
耐 热 水 性		良 好	測定不可能	剥 離	良 好
耐 热 性		良 好	測定不可能	剥 離	割 れ
耐 食 性		5	測定不可能	測定不可能	2(黒変)

(注) A : 最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数

B : 金属板表面と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄肉化深絞り缶用ポリエスチル樹脂被覆金属板は加工性および加工耐食性に優れた材料であり、従来の缶体に比較し、種

々の利点をもつ薄肉化深絞り缶用に用いられるだけでなく、絞り缶、缶蓋、イージーオープン可能な缶蓋、王冠、キャップ類など容器用材料としても、広く適用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の両面あるいは片面をポリエスチル樹脂で被覆された金属板において、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数を n_1 とし、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を n_2 とした時、 n_1 が0以上で、0.10以下、 n_2 が0.01以上で、0.15以下であることを特徴とする薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項2】 $n_2 \geq n_1$ であることを特徴とする請求項1の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項3】 金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の融点が190～230℃、最表層を構成するポリエスチル樹脂層の融点が210～250℃であることを特徴とする請求項1の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項4】 金属板の片面は請求項1のポリエスチル樹脂層で被覆され、他の片面は融点が190～250℃で、着色顔料を2～20重量部含有するポリエスチル樹脂層で被覆されていることを特徴とする薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【請求項5】 金属板の両面あるいは片面に、金属板とポリエスチル樹脂層の間に接着剤層が介在することを特徴とする請求項1、2、3または4の薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板に関するものであり、さらに詳しくは最表層と金属板と相接している層の面配向係数が異なるポリエスチル樹脂層で被覆された薄肉化深絞り缶用樹脂被覆金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、食缶あるいは飲料缶には、缶胴、缶蓋、底蓋の三つの部分からなる3ピース缶と缶胴と底蓋が一体となった缶体、缶蓋の二つの部分からなる2ピース缶が用いられている。この3ピース缶の缶胴には一回あるいは数回の塗装を施したぶりき、電解クロム酸処理鋼板（一般にティンフリースチールと呼ばれ、以下TFSと略す）が使用され、接合にははんだ付け、ナイロンによる接着、あるいは抵抗溶接をする方法が採用されている。このように塗装を施すことは、焼付工程が煩雑であるばかりでなく、焼付けのため長時間の加熱が

必要である。また、焼付工程で塗料中の多量の溶剤成分が排出されるため、公害面から排出溶剤を特別な焼却炉に導き焼却しなければならないという欠点をもつている。また、2ピース缶には絞り缶、絞り再絞り缶（Drawn and Redrawn Can, DRD 缶）、絞りしごき缶（Drawn and Ironed Can, DI 缶）があるが、絞り缶、DRD 缶のような比較的絞り比の小さい缶には上記の3ピース缶用の材料と同様に塗装を施したぶりきまたはTFSが使用されている。そのため上記同様に工程面および環境汚染の面から問題がある。また絞り缶、DI 缶にはぶりきおよびアルミニウムが使用されているが、DI 缶の製造には成形時に潤滑油を用い、成形加工後、この潤滑油を洗浄で除去し、乾燥後、缶の内外面に塗装が施される。このDI 缶の製造工程は公害面から潤滑油の処理、塗料焼付け時における塗料中から気化する溶剤成分の処理などに問題がある。近年、塗装を施したTFSを絞り加工後、ストレッチ加工を施す薄肉化深絞り缶の製造技術が開発され、その材料として塗装したTFSが検討されてきた。しかし、塗装したTFSはこのような厳しい加工を施した時、塗膜に無数のクラックが入り、いまだに特性良好な薄肉化深絞り缶は実用化されていない。

【0003】 この薄肉化深絞り缶の製造技術はDI 缶の製造技術に比較し、例えば、製造設備がコンパクトで設備費が安い、設備設置面積が小さい、運転人員の削減が可能である、プレコート材の使用が可能であり、公害対策が不要であり、ぶりきより安価なTFS の使用が可能であるなど多くの利点をもっているが、塗料をプレコートしたTFS を薄肉化深絞り缶へ適用した場合、加工後の耐食性が不十分であるため、いまだに広く普及していない。一方、塗装に代わる方法として、ポリエスチル樹脂フィルムを接着剤を使用せずに金属板に積層する方法（特公昭60-47103号）およびエポキシ樹脂とその硬化剤などからなる重合組成物などを予め塗布したポリエスチル樹脂フィルムを金属板に積層する方法（特公昭63-13829号、特開平1-249331号、特願平1-154523号）が開発されている。特公昭63-13829号の方法で得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板はエポキシ系の重合組成物を介して二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムで鋼板表面を被覆した鋼板であり、ポリエチレンテレフタレートフィルムの加工性がつぎに記す共重合ポリエスチル樹脂フィルムの加工性より劣り、比較的加工程度が小さい絞り缶、DRD 缶、缶蓋用には使用可能であるが、さらに厳しい加工性が要求される薄肉化深絞り缶用には使用できない。その理由はこのような厳しい加工を施すと、ポリエスチル樹脂フィルムが剥離したり、フィルムに無数のクラックが入るために、腐食性の強い内容物を充填することができない。また、特開平1-249331号の方法で得

られたポリエスチル樹脂被覆金属板は積層される共重合ポリエスチル樹脂フィルムの軟化開始温度、結晶融解温度、破断伸びを限定したものであり、また特願平1-154523号の方法で得られたポリエスチル樹脂被覆金属板は積層される共重合ポリエスチル樹脂フィルムの面内の屈折率および結晶融解温度を限定したものである。これらの方で用いられるフィルムは特公昭63-13829号で用いられるフィルムより加工性は優れているが、薄肉化深絞り缶用に適用した場合、積層されたフィルムが金属板表面より剥離することがある。これは金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が調整されないため、成形加工性および金属板表面との密着性、特に、薄肉化深絞り缶のような厳しい成形加工後の密着性が劣ることによる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の製缶技術に比較し、薄肉化深絞り缶の製造技術は多くの利点をもっているが、この薄肉化深絞り缶に適した材料がない。本発明は薄肉化深絞り缶に適した優れた加工性および加工耐食性を兼ね備えた樹脂被覆金属板を開発することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、種々検討の結果、金属板の片面あるいは両面上に接着剤を介して、または介さずに金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数(n_1)を0以上、0.10以下、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数(n_2)を0.01以上、0.15以下で、好ましくは、 $n_2 \geq n_1$ であるポリエスチル樹脂層を金属板上に形成することによって、厳しい加工性および加工耐食性が要求される薄肉化深絞り缶用に適したポリエスチル樹脂被覆金属板を得ることができる。

【0006】以下、本発明の内容について詳細に説明する。まず、本発明に用いられるポリエスチル樹脂フィルムは、少なくともポリエスチル樹脂層のなかに配向部分があることが重要である。ポリエスチル樹脂の組成としてはエステル反復単位の75~95%がエチレンテレフタレート単位からなることが好ましい。テレフタル酸以外の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサンジカルボン酸、無水トリメット酸の1種あるいは2種以上の酸成分が挙げられ、エチレングリコール以外のアルコール成分としては、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレ

ングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの1種あるいは2種以上の飽和多価アルコールが挙げられる。エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位は、酸成分およびアルコール成分の何れか一方あるいは両方がテレフタル酸以外の酸成分およびエチレングリコール以外の多価アルコールであれば良く、上述した酸成分および多価アルコール成分を用いて共重合ポリエスチルを得ることができる。このような共重合ポリエスチル樹脂は共重合成分からなるポリエスチルをポリエチレンテレフタレート樹脂にブレンド後、溶融し、分配反応により共重合化する方法により得ることも可能である。これらの共重合ポリエスチル樹脂は公知の押出機によりフィルム成形後、縦横二方向に延伸し、熱固定することによって製造される。また、融点が異なる2種以上のポリエスチル樹脂を共押出しすることによって、多層化することも可能である。フィルム成形後、延伸を施さない未延伸フィルムは製缶工具との摩擦係数が高くなり、極端に製缶性が低下するとともに、内容物に対するバリヤー性も劣ってくるため、本発明において最表層を構成するポリエスチル樹脂層は配向されていることが必須である。ある場合には、フィルム成形時に必要に応じて、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、滑剤、腐食防止剤などのような添加剤を加えても本発明に支障をきたすことはない。

【0007】また、本発明において使用されるポリエスチル樹脂フィルムの厚さは特に限定するものでないが、5~50μmが好ましい。厚さが5μm以下になると、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、十分な加工耐食性が得られない。また、厚さが50μm以上になると、製缶用材料に広く使用されているエポキシ系樹脂塗料などと比較し経済的でない。

【0008】本発明において重要な要因であるポリエスチル樹脂被覆金属板の金属板と相接しているポリエスチル樹脂層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数は次ぎに示す方法で求められる。すなわち、得られたポリエスチル樹脂被覆金属板を塩酸に浸漬し、金属板表面を化学的に溶解させ、ポリエスチル樹脂フィルムのみを剥離し、そのフィルムの表面側および金属板との接触面側のそれぞれの縦方向、横方向および厚さ方向の屈折率をアッペルの屈折率計で測定し、次式から求める。

$$\text{面配向係数} = (A + B) / C - 2$$

A : 縦方向のポリエスチル樹脂層の屈折率

B : 横方向のポリエスチル樹脂層の屈折率

C : 厚さ方向のポリエスチル樹脂層の屈折率

この方法で求められた金属板面と接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.10以上であると、薄肉化深絞り缶に加工した時、ポリエスチル樹脂層が金属板表面から容易に剥離する。この面配向係数が0.10以下であれば、ポリエスチル樹脂層は剥離しにくいが、より

好ましくは0.05以下が必要である。上記の方法で測定される屈折率は樹脂層の最表層から深さ5μm程度の樹脂層の平均的な値であり、その値より求められる金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数は金属板表面と本当に接している層の面配向係数が0、すなわち、無配向ポリエスチル層であっても、深さ方向5μm以内に配向ポリエスチル層が存在すれば、0以上となる。本発明において金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数を0以上、0.10以下としたのはこのようなことを考慮した結果であり、金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が0であることは、詳しくいえば、金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の5μmが0、すなわち無配向ポリエスチル樹脂層であることを意味している。最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.01以下であると、前述したように絞り工程において、しわ押え工具、ポンチなどの製缶工具との摩擦係数が高くなりすぎ、加工が均一に行われなくなり、ポリエスチル樹脂層および金属層に著しい肌荒れを生じ好ましくない。また、ポリエスチル樹脂層自体の内容物に対するバリヤー性が著しく劣り、腐食性の強い内容物を充填後、長期間保存した場合、金属板表面が腐食されるので好ましくない。最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.15以上であると、たとえ金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が0.10以下でも、薄肉化深絞り缶へ加工した時、上層のポリエスチル樹脂層に無数のクラックが入り、缶として実用に供し得なくなる。すなわち、薄肉化深絞り缶に加工する時、最表層のポリエスチル樹脂層は缶を製造する時の作業性および缶の特性（内容物保存性、耐きず付き性など）を考慮した上で決定されるべきで、最表層を構成するポリエスチル樹脂層の面配向係数としては0.01～0.15の範囲にあることが必要である。一方、厳しい絞り加工、ストレッチ加工、ネッキング加工などを施しても、ポリエスチル樹脂層が金属板より剥離することなく追従させるためには、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の配向パラメータは特に重要であり、面配向係数として0以上、0.10以下であることが必要である。最表層のポリエスチル樹脂層および金属板表面と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が前述の範囲に入っていたければ特に問題ないが、このようなポリエスチル樹脂被覆金属板を安定して製造するには、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を金属板と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数より大にすることが好ましい。

【0009】つぎに、金属板とポリエスチル樹脂層の間に接着剤層が介在する場合について説明する。接着剤層が介在せず、かつ本発明で限定した範囲の面配向係数のポリエスチル樹脂層で被覆された金属板はすでに記したように優れた加工性、加工耐食性、耐きず付き性を有しているが、より腐食性の強い内容物と接触すると、ポリ

エスチル樹脂層を通して金属板表面が腐食され、ポリエスチル樹脂層が金属板より剥離する場合がある。金属板とポリエスチル樹脂層の間に介在する接着剤層はこのような場合における金属板表面の腐食およびポリエスチル樹脂層の剥離を防止するのに効果的である。接着剤には公知のものも使用可能であるが、エポキシ基を分子内に有する重合組成物がより好ましく、ポリエスチル樹脂フィルムの金属板と接する面に塗布、乾燥しても、あるいは金属板表面に塗布、乾燥してもよく、その塗布方法は特に規制するものでない。

【0010】本発明のポリエスチル樹脂被覆金属板を得るには例えば次ぎに示す方法がある。すなわち、面配向係数0.10～0.15の二軸延伸ポリエスチル樹脂フィルムをその融点前後に加熱した金属板にラミネートし、金属板表面と接触するポリエスチル樹脂面の一部あるいは全部を溶融させ、金属板と接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数を0以上、0.10以下に調整する方法、融点190～230℃および融点210～250℃の少なくとも二層以上のポリエスチル樹脂層から構成されるポリエスチル樹脂フィルムを、融点の低いポリエスチル樹脂の融点前後の温度に加熱した金属板に、融点の低いポリエスチル樹脂層面が金属板に相接するように、積層する方法などがある。一般にポリエスチル樹脂フィルムはその融点前後の温度に加熱された金属板に積層されるため、積層後のポリエスチル樹脂フィルムの金属板側の面配向係数は積層前のフィルムの面配向係数より低下する。また、金属板の加熱温度、ラミネートロールの温度が高く、冷却までの時間が短いほど、積層後のフィルムの面配向係数は低下する。特に、加熱された金属板から積層されるポリエスチル樹脂フィルムに熱が伝達されるため、金属板と相接しているポリエスチル樹脂層の面配向係数が最も小さく、金属板表面と離れるにしたがって、積層されたポリエスチル樹脂層の面配向係数は大になり、最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数が最も大になる。すなわち、積層されたポリエスチル樹脂層の面配向係数は自然に傾斜が形成されていると考えられる。

【0011】つぎに、本発明において用いられる金属板としては、シート状および帯状の鋼板およびアルミニウム板の表層にクロム水和酸化物皮膜を有することが積層されるポリエスチル樹脂フィルムとの優れた密着性を確保するために有用である。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造の皮膜で被覆されたTFSが好ましく、さらに鋼板表面に錫、ニッケル、亜鉛、アルミニウムなどの1種あるいは2種以上の複層めつき、合金めつきを施し、その上層に上記の二層構造をもつTFS皮膜あるいはクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの、あるいはアルミニウムに電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理を施し、表層にクロム水和酸化物皮膜を形成させたものなどが用いられる。表層のクロム水和酸

21

化物皮膜の量がクロムとして 3 mg/m^2 以下あるいは 50 mg/m^2 以上であると、積層されたポリエスチル樹脂層との密着性、特に加工後の密着性が低下する。したがって、クロム水和酸化物皮膜の量はクロムとして $3 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $7 \sim 25 \text{ mg/m}^2$ である。金属クロム量は特に限定する必要はないが、加工後の耐食性、ポリエスチル樹脂層の密着性の観点より、 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲にあることが好ましい。

【0012】金属板を加熱する方法としては、公知の熱風循環伝熱方式、抵抗加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール方式などがあげられ、これらの方を単独あるいは併用してもよい。

【0013】

【実施例】

実施例1

板厚 0.17 mm 、テンパー度 DR-10 の TFS (金属クロム量 110 mg/m^2 、クロム水和酸化物皮膜中のクロム量 14 mg/m^2) の両面に、イソフタル酸 12 モル%、テレフタル酸 88 モル%、エチレンギリコール 100 モル% の重合で得られた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム (面配向係数 0.125、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、融点 230°C) を 235°C の温度で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板を詳細な説明の中で示した方法で、鋼板と相接しているポリエスチル樹脂層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、下記に示す加工条件で薄肉化深絞り缶を得た。さらに、常法の手段により、ドーミング、ネッキング、フランジング加工を施した。

〔成形条件〕 A. 絞り工程

プランク径: 187 mm

絞り比: 1.50

B. 再絞り工程

第一次再絞り比: 1.29

第二次再絞り比: 1.24

第三次再絞り比: 1.20

再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径: 0.4 m

再絞り工程のしわ押え荷重: 6000 kg

C. 缶胴部の平均薄肉化率

成形前のポリエスチル樹脂被覆鋼板の厚さに対し -20 %

【0014】実施例2

実施例1に示した TFS の両面にイソフタル酸 12 モル%、テレフタル酸 88 モル%、エチレンギリコール 100 モル% の重合で得られたポリエスチル樹脂とイソフタル酸 18 モル%、テレフタル酸 82 モル%、エチレンギリコール 100 モル% の重合で得られたポリエスチル樹脂からなる二層二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム (イソフタル酸 12 モル% 含むポリエスチル樹脂層の

22

厚さ $15 \mu\text{m}$ 、融点 230°C 、面配向係数 0.122、イソフタル酸 18 モル% 含むポリエスチル樹脂層の厚さ $5 \mu\text{m}$ 、融点 214°C 、面配向係数 0.08) をイソフタル酸 18 モル% 含むポリエスチル樹脂層側が TFS 面と相接するように、 228°C で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板の TFS 面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0015】実施例3

- 10 実施例1に示した TFS の片面に実施例1で用いた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルムを、他の片面に酸化チタン 12 重量% 含むイソフタル酸 12 モル%、テレフタル酸 88 モル%、エチレンギリコール 100 モル% の重合で得られた白色共重合ポリエスチル樹脂フィルム (厚さ $20 \mu\text{m}$) を 250°C で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板の TFS 面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、白色共重合ポリエスチル樹脂フィルム被覆面が缶外表面となるように、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。
- 20 ただし、白色共重合ポリエスチル樹脂フィルムの面配向係数は求めることができないので省略した。

【0016】実施例4

実施例1に示した TFS の両面に予めエポキシフェノール系塗料を 0.5 g/m^2 塗布し、 150°C で予備乾燥させた後、実施例1に示したポリエスチル樹脂フィルムを 245°C で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆鋼板の TFS 面および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0017】実施例5

予めエポキシフェノール系塗料を 0.3 g/m^2 塗布し、 120°C で乾燥させたセバチン酸 15 モル%、テレフタル酸 85 モル%、エチレンギリコール 100 モル% の重合で得られた二軸配向共重合ポリエスチル樹脂フィルム (厚さ $15 \mu\text{m}$ 、融点 223°C 、面配向係数 0.099) を、板厚 0.30 mm のアルミ板 (Al-Mg 合金系) の片面のみに 220°C で積層した。得られたポリエスチル樹脂被覆アルミ板の他の片面に、ビニルオルガノゾル塗料を乾燥厚さで 10 g/m^2 になるように塗布し、 200°C で 10 分間加熱した。得られたポリエスチル樹脂被覆アルミ板のアルミ表面と相接する層および最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数を求めた後、ポリエスチル樹脂フィルム被覆面が缶内面となるように、再絞り工程の成形条件を下記のように変更した以外は実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

〔再絞り工程の実施例1と異なる条件〕

再絞り工程のダイスのコーナー部の曲率半径: 0.4 m

再絞り工程のしわ押え荷重: 2000 kg

【0018】比較例1

実施例1に示したTFSの両面に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ25μm、融点260℃、面配向係数0.165)を280℃で積層した。得られたポリエステル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0019】比較例2

実施例1に示したTFSの両面に実施例1に用いたポリエステル樹脂フィルムを210℃で積層した。得られたポリエステル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0020】比較例3

実施例3に示したTFSの両面に実施例1に示したポリエステル樹脂フィルムを305℃で積層した。得られたポリエステル樹脂被覆鋼板のTFS面と相接する層および最表層のポリエステル樹脂層の面配向係数を求めた後、実施例1と同様な条件で成形加工を施した。

【0021】実施例1～5および比較例1～3で得られたポリエステル樹脂被覆鋼板およびアルミ板の成形加工工程におけるポリエステル樹脂フィルムの割れおよび剥離状況を肉眼で観察するとともに、得られた2ピース缶体の特性を次に示す方法で評価した。その結果を表1および表2に示した。

(1) 缶体内面の金属表面の露出度

得られた薄肉化深絞り缶に3%食塩水を充填し、缶体に6.5Vの直流電圧を印加し、流れる電流値で金属表面の露出度を評価した。

(2) 耐熱性

得られた薄肉化深絞り缶をレトルト釜に入れ、125℃の水蒸気で30分間熱水処理を施し、フランジ加工部よりのポリエステル樹脂フィルムの剥離状況を肉眼で評価した。

10 (3) 耐熱性

第3次再絞り工程を終えた絞り缶を、外面印刷の焼き付けを想定した温度、すなわち、200℃で5分間熱処理を施した後、缶胴部のポリエステル樹脂フィルムの変色、割れ、剥離状況を肉眼で評価した。

(4) 耐食性

得られた薄肉化深絞り缶に3%酢酸水を充填し、50℃で3ヶ月貯蔵後、開缶し、缶内面の腐食状況を肉眼で観察し、腐食なしを5点とし、4点、3点、2点、1点になるにつれて腐食程度が大になるように5段階にわけて評価した。

【0022】

【表1】

ポリエスチル樹脂被覆金属板の特性(1)					
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
金属板		TFS	TFS	TFS	TFS
ポリエスチル樹脂 フィルムの面配向 係数	積層前 缶内面側	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.122 B : 0.080	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層前 缶外面側	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.122 B : 0.080	A : — B : —	A : 0.125 B : 0.125
	積層後 缶内面側	A : 0.090 B : 0.040	A : 0.110 B : 0.010	A : 0.060 B : 0.010	A : 0.070 B : 0.020
	積層後 缶外面側	A : 0.090 B : 0.040	A : 0.110 B : 0.010	A : — B : —	A : 0.070 B : 0.020
薄肉化深絞り缶成形性		良好	良好	良好	良好
金属表面露出度(mA)		0.03	0.10	0	0.06
耐熱水性		良好	良好	良好	良好
耐熱性		良好	良好	良好	良好
耐食性		5	5	5	5

(注) A : 最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数

B : 金属板表面と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数

ポリエスチル樹脂被覆金属板の特性（2）					
		実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
金 屬 板		アルミ板	TFS	TFS	TFS
ポリエスチル樹脂 フィルムの面配向 係数	積層前 缶内面側	A : 0.099 B : 0.099	A : 0.165 B : 0.165	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層前 缶外面側	A : — B : —	A : 0.165 B : 0.165	A : 0.125 B : 0.125	A : 0.125 B : 0.125
	積層後 缶内面側	A : 0.085 B : 0.063	A : 0.157 B : 0.050	A : 0.119 B : 0.105	A : 0.006 B : 0.003
	積層後 缶外面側	A : — B : —	A : 0.157 B : 0.050	A : 0.119 B : 0.105	A : 0.006 B : 0.003
薄肉化深絞り缶成形性		良 好	2次再絞り で内外面フ ィルム割れ	ネッキング 工程でフィ ルム剥離	成形可能、 内外面共に 肌荒れ大
金属表面露出度 (mA)		0	測定不可能	測定不可能	8.6
耐 热 水 性		良 好	測定不可能	剥 離	良 好
耐 热 性		良 好	測定不可能	剥 離	割 れ
耐 食 性		5	測定不可能	測定不可能	2 (黒変)

(注) A : 最表層のポリエスチル樹脂層の面配向係数

B : 金属板表面と相接するポリエスチル樹脂層の面配向係数

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の薄肉化深絞り缶用ポリエスチル樹脂被覆金属板は加工性および加工耐食性に優れた材料であり、従来の缶体に比較し、種

々の利点をもち、薄肉化深絞り缶用に用いられるだけでなく、絞り缶、缶蓋、イージオープ可能な缶蓋、王冠、キャップ類など容器用としても広く適用できる。